

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62195038 A**

(43) Date of publication of application: 27 . 08 . 87

(51) Int. Cl

C08L 67/00

C08J 5/00

C08K 3/34

D01F 6/92

// C08J 3/20

D01F 1/10

D06M 21/00

(21) Application number: **61038080**

(22) Date of filing: 21 . 02 . 86

(71) Applicant: **KANEBO LTD HAGIWARA
GISEN:KK**

(72) Inventor: **ICHIHASHI KUNIO
ITONAGA KOJI
MURATA TARO**

**(54) ANTIMICROBIAL MOLDED POLYESTER BASED
ARTICLE**

(57) Abstract:

PURPOSE: A molded article, consisting of a polyester containing zeolite based solid particles holding metallic ions having germicidal activity and a hydrophilic substance and capable of sustaining performance thereof for a long period without variation in antimicrobial performance in molding.

CONSTITUTION: A molded article consisting of a

polyester containing zeolite based solid particles holding metallic ions having germicidal action and a hydrophilic substance. Metallic ions to be used are selected from silver, copper and zinc. A polyester consisting essentially of polyethylene terephthalate and/or polybutylene terephthalate is used as the polyester. A polyether containing 40mol% ethylene oxide units is used as the hydrophilic substance, which is present in a state contained in the polyester or adhered to the surface.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japlo

12 公開特許公報 (A)

昭62-195038

⑨Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	⑩公開 昭和62年(1987)8月27日
C 08 L 67/00			
C 08 J 5/00	C F D	7258-4F	
C 08 K 3/34	K J S	6845-4J	
D 01 F 6/92	3 0 1	M-6791-4L	
// C 08 J 3/20	C F D	Z-8115-4F	
D 01 F 1/10		6791-4L	
D 06 M 21/00		C-8521-4L	審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑧発明の名称 抗菌性ポリエステル系成形体

⑪特 願 昭61-38030

⑫出 願 昭61(1986)2月21日

⑬発 明 者 市 橋 邦 夫 枚方市長尾西町3丁目7番2号
 ⑭発 明 者 糸 長 幸 司 防府市鐘紡町6番5-305
 ⑮発 明 者 村 田 太 郎 防府市鐘紡町6番8-207
 ⑯出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号
 ⑰出 願 人 株 式 会 社 荻 原 技 研 草津市橋岡町三番地の2

BEST AVAILABLE COPY

明 經 書

1. 発明の名称

抗菌性ポリエステル系成形体

2. 特許請求の範囲

- (1) 殺菌作用を有する金属イオンを保持するゼオライト系固体粒子を含有するポリエステルと親水性物質とからなる抗菌性ポリエステル系成形体。
- (2) 殺菌作用を有する金属イオンが銀、銅、亜鉛からなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属イオンである特許請求の範囲第1項記載の成形体。
- (3) ポリエステルがポリエチレンテレフタレート及び/又はポリブチレンテレフタレートを主成分とするポリエステルである特許請求の範囲第1項記載の成形体。
- (4) 親水性物質がエチレンオキシド単位を40モル%以上含むポリエーテルである特許請求の範囲第1項記載の成形体。
- (5) 親水性物質がポリエステルに含有されてな

る特許請求の範囲第1項記載の成形体。

- (6) 親水性物質がポリエステル系成形体の表面に固着されてなる特許請求の範囲第1項記載の成形体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、抗菌性を有するポリエステル系成形体に関する。

更に詳しくは殺菌作用を有する金属イオンを保持するゼオライト系固体粒子を含有するポリエステル系成形体に関するものである。

(従来の技術)

銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン等が抗菌性を有することは古くより知られている。そこで、これら金属イオンを高分子体に保持させて抗菌性を有する高分子成形体を得ようとする試みは、これ迄にいくつか試みられてきた。例えば金属の塩類や粉末を高分子に接着又は添加する方法、あるいは金属の化合物を高分子に含有せしめる方法などが知られている。金属の化合物を高分子に含有せ

しめる方法として、イオン交換能又は結晶形成能を有する有機官能基を高分子に含有させ、該有機官能基に金属イオンを保持させる方法があるが、この方法においては該有機官能基と高分子との相互作用などによる高分子の著しい物性変化を起しやすく、用い得る高分子の種類および有機官能基の種類と量とが極めて制限されやすいものとならざるを得ない。それに対し抗菌作用を有する金属イオンを、イオン交換能を有する無機系固体粒子に保持せしめてこれを高分子体に付与せしめる方法があり、既に特開昭59-133235号公報にて、ゼオライト系固体粒子と有機高分子体とから成り、該ゼオライト系固体粒子の少なくとも一部に殺菌作用を有する金属イオンを保持せしめる方法が提案されている。この方法は基本的に耐熱性を有する無機系固体粒子を加担するものであるが、抗菌性能の長期熱安定性に優れる有利さを持つている反面、抗菌性能発現が成形体表面付近に存在する抗菌性粒子によるものであるから成形体の表面状態により抗菌性能の差を生ずる事がある。

-3-

本発明は殺菌作用を有する金属イオンを保持するゼオライト系固体粒子を含有するポリエステル系成形体において、良好なる抗菌性能を維持せしめ、性能のパラツキを解消せしめる事を目的とするものである。

(問題点を解決する為の手段)

本発明は、殺菌作用を有する金属イオンを保持するゼオライト系固体粒子を含有するポリエステルと親水性物質とからなる抗菌性ポリエステル系成形体にかかるものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で使用するポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエステルが好適である。また、エチレンテレフタレート単位、ブチレンテレフタレート単位或いはエチレンイソフタレート単位を主成分とする疎水性の共重合ポリエステルも使用することができる。

本発明において殺菌作用を有する金属イオンを保持するゼオライト系固体粒子とは、アルミノシ

リ、特にポリエステル系成形体の如き疎水性成形体においては、性能にバラツキを生ずるという欠点を有している。

(発明が解決しようとする問題点)

ポリエチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエステルは本質的には疎水性である、この為、抗菌性を有する金属イオンを保持したゼオライト系粒子が成形体内に添加混合されていても、成形体表面が本質的に疎水化して水分を寄せつけず、ゼオライト中の金属イオンが活性化されず、有効に働かない場合がしばしば見られる。例えば成形体として繊維を考えた場合、繊維を金属石ケンで洗浄すると一層疎水化が進行し、この傾向が助長されて遂には抗菌性能を消失する事がある。又成形体の表面クリーニングの為有機溶剤で洗浄した後は、表面が不活性となり、抗菌性能が低下する事もある。かかる現象を克服する為種々検討の結果、抗菌性を有する金属-ゼオライト粒子を含有しているポリエステルの親水化し、水との親和性を増せば良い事が分った。

-4-

リケートよりなる天然または合成ゼオライトのイオン交換可能な部分に殺菌効果を持つ金属イオンの1種又は2種以上を保持しているものである。殺菌効果のある金属イオンの好適例として、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} が挙げられる。従って上記目的に対して殺菌性のある上記金属の単独または混合型の使用が可能である。

ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構造を有するアルミノシリケートであって、一般には Al_2SiO_5 を基準にして $xM_2/nO \cdot Al_2SiO_5 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ で表わされる。Mはイオン交換可能な金属イオンを表わし、通常は1価～2価の金属であり、nはこの原子価に対応する。一方xおよびyはそれぞれ金属価化物、シリカの係数、zは結晶水の数を表わしている。ゼオライトは、その組成比及び細孔径、比表面積などの異なる多くの種類のものが知られている。

しかし本発明で使用するゼオライト系固体粒子は比表面積が $150m^2/g$ (114 m^2/g のゼオライトX)以下であって、ゼオライト組成成分 SiO_2

Al_2O_3 モル比は1.4以下が好ましく、1.1以下がより好ましい。殺菌力を有する金属たとえば銀、銅および亜鉛の水溶性塩類の蓄積はゼオライトとは容易にイオン交換するので、かかる現象を利用して必要とする上記の金属イオンをゼオライトの固定相に保持させることが可能となるからである。

例えば、 SiO_2/Al_2O_3 モル比が1.4以下のゼオライトにおいては、殺菌作用を有する金属イオンを一に保持させることが可能である。加えて、ゼオライトの SiO_2/Al_2O_3 モル比が1.4を超えるシリカ比率の高いゼオライトの耐酸、耐アルカリ性は SiO_2 の増大とともに増大するが、一方これらの合成にも長時間を要し、経済的にみてもかかる高シリカ比率のゼオライトの使用は得策でない。前述した SiO_2/Al_2O_3 が1.4の天然または合成ゼオライトは本発明物の通常考えられる利用分野では、耐酸性、耐アルカリ性の点よりみても十分に使用可能であり、また経済的にみても安価であり得策である。この意味からも SiO_2/Al_2O_3 モル比は1.4以下のものが好ましい。従って、モレ

キ、ラーシーブとして知られている SiO_2/Al_2O_3 モル比の大きなゼオライトは、本発明物においては好ましくない。

SiO_2/Al_2O_3 のモル比が1.4以下のゼオライト素材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば天然のゼオライトとしてはアナルシン(Analcime: $SiO_2/Al_2O_3=3.6\sim5.6$)、チャバサイト(Chabazite: $SiO_2/Al_2O_3=8.2\sim6.0$ および $6.4\sim7.6$)、クリノプテロライト(Clinoptilolite: $SiO_2/Al_2O_3=8.5\sim10.5$)、エリオナイト(Erionite: $SiO_2/Al_2O_3=5.8\sim7.4$)、ファージャサイト(Faujasite: $SiO_2/Al_2O_3=4.2\sim4.6$)、モルデナイト(Mordenite: $SiO_2/Al_2O_3=8.34\sim10.0$)、フィリップサイト(Phillipsite: $SiO_2/Al_2O_3=2.6\sim4.4$)等が挙げられる。これらの典型的な天然ゼオライトは本発明に好適である。一方合成ゼオライトの典型的なものとしてはA型ゼオライト($SiO_2/Al_2O_3=1.4\sim2.4$)、X型ゼオライト($SiO_2/Al_2O_3=2\sim3$)、Y型ゼオライト

-7-

($SiO_2/Al_2O_3=3\sim6$)、モルデナイト($SiO_2/Al_2O_3=9\sim10$)等が挙げられるが、これらの合成ゼオライトも本発明のゼオライト素材として好適である。

金属イオンはゼオライト系固体粒子にイオン交換反応により保持されなければならない。イオン交換によらず単に吸着あるいは付着したものでは殺菌効果およびその持続性が不充分である。ゼオライトと銀、銅、亜鉛の抗菌性金属イオンとの結合力は、活性炭やアルミナ等の吸着物質に単に物理吸着により保持させる方法と異なり、極めて大きい。従ってかかる金属ゼオライトを含有する成形体の強力な殺菌能力と、その長時間持続性は本発明の特徴的利点として特記すべきものである。例えばA型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、チャバサイト中のイオン交換可能な金属イオン(Na^+)は容易に Ag^+ 、 Cu^{2+} とイオン交換を行なって、ゼオライトの固体中に殺菌金属イオンを保持し、且つその保持能が高い。また Ag^+ 、 Cu^{2+} および Zn^{2+} に対する異相吸着性が

-8-

大きい利点もある。かかる事実は本発明のゼオライト粒子含有成形体を殺菌目的で種々の金属イオンを含有する液体や、水中で使用する時でも Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} がゼオライト固体中に安定に長期間保持され、殺菌力が長期間持続されることを意味している。

加えて、前記ゼオライトは、その交換容量が大きく、殺菌力を有する Ag^+ 、 Cu^{2+} および Zn^{2+} の保持量を大きくしうる利点がある。また本発明のゼオライト粒子含有成形体の使用目的に応じて、ゼオライト固体粒子に含有させる Ag^+ 、 Cu^{2+} および Zn^{2+} 量の調節が容易にイオン交換で行なえる利点がある。

金属ゼオライト(無水ゼオライト基準)中に占める金属の量は、銀については3.0重量%以下が好ましく、より好ましい範囲は0.001~5重量%にある。一方本発明で使用する銅および亜鉛については金属ゼオライト(無水ゼオライト基準)中に占める銅または亜鉛の量は3.5重量%以下が好ましく、より好ましい範囲は0.01~1.5

重量%にある。銀、銅および亜鉛イオンを併用する場合は金属イオンの合計量は金属ゼオライト（無水ゼオライト基準）に対し35重量%以下でよく、好ましい範囲は金属イオンの構成比により左右されるが、およそ0.001～15重量%にある。

また、銀、銅、亜鉛以外の金属イオン、例えばナトリウム、カリウム、カルシウムあるいは他の金属イオンが共存していても殺菌効果をさまたげることはないので、これらのイオンの残存又は共存は何らきつつかえない。

ゼオライトの形状は粉末粒子状が好ましく、粒子径は用途に応じて適宜選べばよい。厚みのある成形体は、例えば各種容器、パイプ、粒状体あるいは太デニールの繊維等へ適用する場合は数ミクロン～数10ミクロンあるいは数100ミクロン以上でよく、一方細デニールの繊維やフィルムに成型する場合は粒子径が小さい方が好ましく、例えば衣料用繊維の場合は5ミクロン以下、特に2ミクロン以下であることが望ましい。

-11-

る」と云う。要は用いる高分子体の性質、工程上の特徴などに応じて最適な方法を採用すればよい。通常、成形直前に添加混合する方法が好適である。しかし良好な粒子の分散のためにモノマーに添加混合することが好ましい場合もある。また数金属ゼオライトは成形体に添加する前に乾燥処理を行う。乾燥条件は温度又は減圧下100～500℃の範囲で適宜選べばよい。好ましい乾燥条件は減圧下100～350℃である。

本発明においては、ポリエステルに親水性物質を含有させることによりポリエステルを親水化させる。親水性物質とは水と親和性のある遊離水酸基やアミド基を含む化合物（低分子物質又は高分子物質）や解離し得る Na^+ イオン、 K^+ イオンなどを含む塩類（繊維又は可撓型で、低分子物又は高分子物）、イオン性又は非イオン性の界面活性剤のある高分子体などである。

例えば分子量10,000以下のポリエチレングリコール、更に高分子量のポリエチレンオキサ

本発明の成形体において、殺菌作用を有する金属イオンを保持しているゼオライト系固体粒子の含有率は0.01～50重量%（無水ゼオライト基準）が好ましい。前記の下限値以下の場合には殺菌効果の点で不満足である。一方前記の上限値を超えても殺菌効果はほぼ不変である上に、成形体の物性変化が大きくなり、成形体としての用途が限定される。かかる観点からより好ましい含有率範囲は0.05～40重量%であり、さらに本発明の粒子含有成形体を繊維化して用いる場合には、0.05～10重量%の範囲が好適である。

添加混合の時期および方法は特に限定されるものではない。例えば原料モノマーの添加混合後重合する方法、反応中間体に添加混合する方法、重合終了時のポリマーに添加混合する方法、ポリマーペレットに添加混合して成形する方法、他の適当なビヒクルに予め分散させておき、成形時に圧入添加する方法、成形用ドープ例えば紡糸原液へ添加混合する方法などがある。以下では簡単のために、これらの方法を単に「成形体に添加混合す

-12-

ングリコール成分とのランダムあるいはブロック共重合によるポリエーテルでポリエチレングリコール成分40重量%以上のもの、ポリエーテルエステル類（例えば直鎖脂肪族とポリエチレングリコールとのエステル）、比較的低分子アルコールへのポリオキシエチレン付加によるエーテル型ノニオン活性剤、アミノエーテルのポリオキシエチレン付加物、アミドエーテルのポリオキシエチレン付加物、多価エステルへのポリオキシエチレン付加物、ポリエーテルアミド類（例えばポリエチレングリコールアミンと低分子カルボン酸とのアミド）、石ケン類、ソジウムアルカンスルホネート等のスルホネート化合物、アルキルサルフェート類、ポリオキシエチレン・アルキルエーテルサルフェート類、アルキルホスフェート類、ポリオキシエチレン・アルキルエーテルホスフェート類、ポリオキシエチレン・アルキルホスホエーテル類、スルホン化ポリスチレンの如く高分子骨格に各種の第3級アミン類や第4級アンモニウム類などのカチオン系界面活性剤などが導入される、その

てこれらの親水性物質は1種のみならず、2種以上を併用しても良く、組合せによっては非常に有効となる。

本発明で使用するポリエステルは、~~ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエステルが好適である。~~また、~~ヘキセンテレフタレート単位、ブチレンテレフタレート単位~~或いは~~エチレンイソフタレート単位~~を主成分とする親水性の共重合ポリエステルも使用することができる。

しかしながら注意すべきは、成形体が付与前に親水性物質を有していても成形時の熱的変質、成形体使用時の環境条件による変質が起り、親水性部を消失しやすい場合があり、かかる時には状況に応じての使い分けが必要となってくる。例えば、金属石ケンと呼ばれる脂肪酸のNa塩は容易に水中のCaイオンと結合し、水に不溶のカルシウム石ケンとなり疎水化するので、Caイオンと接触しにくい使用環境とする必要がある。又成形時に付与する場合には、熱滞留が長いと熱分解を起し

本来の親水性を消失しかねないので、かかる場合には熱滞留の少ない条件を選定する必要がある。

親水性物質は抗菌性の金属-ゼオライトと接触、共存する形でポリエステル系成形体の内部及び／又は表面に存在することが好ましく、この為にはポリエステル系成形体の成形前及び／又は後に最も適当な形で付与する。成形体の成形前に共存せしめる方法としては、ポリエステルの重合時に、予め重合原料と共にブレンド、分散させて付与する方法、ポリエステルの重合終了の前又は後に添加・混合しておく方法、成形時にポリエステルベレットに添加・混合して成形する方法などがある。また、前記せる抗菌性の金属-ゼオライトと共に添加混合しても良いし、親水性物質の添加時期を抗菌性ゼオライトの添加時期とずらせても良い。

一般に抗菌性の金属-ゼオライト粒子は、ポリエステル内では分散しにくく熱凝集を起しやすいので、親水性物質を該ゼオライト粒子の分散剤として機能するが如くに、同時に添加混合するのが好ましい。例えば、分子量約600のポリエチレ

ングリコール酸に該ゼオライトを分散させたスラリー（濃度約30重量％）を成形時、ポリエステルに圧入添加し、静止混合器や攪練用スクレーパーを用いて分散せしめる事が出来る。又成形体の成形後に共存せしめる方法としては、親水性物質を成形体の仕上剤として成形体表面に付与する方法、親水性物質を成形体表面に樹脂加工剤の如く固着せしめる方法、成形体構造物内に含浸付与保持せしめる方法、成形体内に加熱・加圧浸透せしめる方法などがある。しかし、成形の後に付与する方法は親水性物質の固着性がやや劣り、長期間の使用や過酷な環境中での脱落などが起り抗菌性の低下を来しやすいので、成形前に添加混合する方法がより好ましい。

親水性物質の付与量は、付与の形態、親水性物質の種類などにより大きく変る。例えば前記せる分子量約600のポリエチレングリコールをビヒクルとする抗菌性金属-ゼオライトのスラリー（濃度30重量％）では、ポリエステル成形体全体に均一に付与する場合には、ポリエチレングリ

コールを成形体に対し好ましくは4重量％以上、より好ましくは6重量％以上を必要とするのに対し、該スラリー成分を成形体内に無数の筋状に配置せしめた場合には3重量％でも充分な効果がある。更に該ビヒクルにドデシルベンゼンスルホン酸ソーダを5重量％併用した場合には成形体への必要な付与量は夫々、1重量％は減ずることが出来る。成形体としての機械的物性の保持に貢献する。又、抗菌性金属-ゼオライトと親水性物質を別層に付与する場合は、一般に親水性物質の必要付与量は大きくなる。要は抗菌性金属-ゼオライトの添加混合形態と併せて親水性物質の種類、付与方法とを十分に検討の上、その付与量を決めれば良いのである。最も好ましい例は、成形体変質での熱分解を起しにくい非イオン性の高分子量体（例えば分子量約1000のポリエチレングリコール、分子量約3000のエチレンオキシドとプロピレノキシドの70/30ブロック付加物）中に抗菌性ゼオライトを分散させたスラリーを成形時に圧入添加することである。

本発明のゼオライト粒子含有成形体はポリエステルを主体としているため、様々な形状、大きさに成型することが可能である。例えば粒状体、フィルム、繊維、各種容器、パイプその他任意の成形体が可能であって、殺菌力を必要とする用途に極めて広範囲に利用することができる。

本発明のゼオライト粒子含有成形体は例えば重合触媒、安定剤、艶消剤、増白剤、有機又は無機の顔料、無機フィラー及び各種可塑剤などを含有していてもよい。さらに、液体や有機溶剤を含有していてもよい。

金属-ゼオライトの成形体内での分布のさせ方も適宜工夫すればよいが、前述したように本発明の成形体の殺菌力は主として成形体の表面付近の金属イオンの量に左右されることがから、例えば多層構造にしてその外層に本発明の金属-ゼオライトを含有せしめる方法がある。繊維の場合には公知のコンジュゲート紡糸技術を利用して芯-さや型断面糸のさや成分に抗菌性の金属-ゼオライトを含有せしめる事が出来る。

-19-

はサブロー培地を使用した。被験菌は生理食塩水に 1.0×10^8 個/ml 浮遊させ、培地に 0.1 ml コントロール管で分散させた。次に被験ディスクをその上に張りつけた。

抗菌力の判定に際して、細菌類の場合は 37°C で18時間保持して培養後、阻止帯形成の有無を観察し、一方真菌類の場合は 30°C で1週間保持して培養後阻止帯の有無を観察した。

実施例1～12及び比較例1～3

市販の合成ゼオライトA型、X型及びY型と天然のモルブタイトを粉砕し粒径 3μ 以下の微粉末を得た。

これらゼオライト粉末各 2.50 g を夫々、 1 g の 1.0 M 硝酸銀水溶液(I)、 1 g の 2.0 M 硫酸銅水溶液(II)あるいは 2 M 塩化亜鉛水溶液(III)各 1 g に加えて得られた混合物を、室温で5時間(I)、(II)の場合)あるいは、 60°C 付近で5時間(IIIの場合)攪拌した。かかるイオン交換により得られた銀ゼオライト、銅ゼオライトあるいは亜鉛ゼオライトを適量分率により回収し、水洗して過剰の金属イオン

また、本発明のゼオライト粒子含有成形体からなる成形体は、同種及び異種の成形体と混合、或いは複合して使用することができる。例えば繊維の場合であれば、金属-ゼオライトを含有しない繊維と混紡、混織したりあるいは交織、交編することにより、混合や混織を広く変更した抗菌性繊維製造物とすることが可能である。

(実施例)

以下、本発明の実施例について述べる。実施例中、殺菌効果の評価は以下の試験方法によって行った。

＜抗菌力の評価試験方法＞

ディスク法による抗菌力試験を行なった。すなわちゼオライト粒子含有成形体を直径 20 mm のディスクに切断し、被験ディスクとした。被験菌としては細菌類では *Escherichia coli*、*Pseudomonas aeruginosa*、*Staphylococcus aureus* を用い、真菌類では *Candida albicans* を用いた。培地は細菌類については Mueller Hinton 培地を、また真菌について

-20-

を除去した後、 $100 \sim 105^\circ\text{C}$ で乾燥してから粉砕し微粉末を得た。かくして得られた金属ゼオライトを表1表に示す。

比較対照例として、A型ゼオライト未乾燥微粉末 2.50 g を採り 1 M 硫酸銅水溶液 1 g を加え、室温で5時間攪拌した。次いで、吸引ろ過後、硫酸イオンがなくなるまで水洗し、 $100 \sim 105^\circ\text{C}$ で乾燥、粉砕した所、得られた銅-A型ゼオライトには、 $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ が析出混入していた。

又比較対照例として、前記の金属付与を全くしていないゼオライトを 105°C で乾燥、再粉砕したものを得た。

次に、上記各金属ゼオライトを減圧下 200°C で7時間乾燥して、以下の成型試験に供した。ポリエステルとして、フェノール/四塩化エタン(6:4)混合溶媒中で 20°C で測定した極限粘度 0.640 のポリエチレンテレフタレート乾燥チップ(PET-1と略す)、融成分としてイソフタル酸5モル%共重合した極限粘度 0.610 のポ

リエチレンテレフタレート（PE T-2と略す）及び相対粘度2.60のポリブチレンテレフタレート（P B Tと略す）の3種を用いた。親水性物質としては、第一工業製薬製のポリエチレングリコール ϕ 1000、松本油脂製薬製のプルロニック（P O E（20モル）・P P G（MW1200）の共重合体M Y N-805）及びスルホン化ポリステレン、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウムを用いた。ゼオライト及び親水性物質の添加方法は、親水性物質にゼオライトを予め分散せしめて必要に応じてスラリー化させ、熔融されたポリエステルに圧入し、ケニックススタチックミキシングユニットにて均一に混合する方式とした。次いで混合物をTダイより押出し、厚み50 μ のフィルムを得た。

該フィルムはそのまま *Escherichia coli*、*Pseudomonas aeruginosa*、*Staphylococcus aureus*、*Candida albicans* に対する抗菌力試験に用いた。更に、市販の有リン合成洗剤にて20回洗浄後についても同様に試験し

た結果を第2表に示す。

第2表から明らかな通り、イオン交換により銀、銅、亜鉛を保持した金属ゼオライト及び親水性物質を添加したフィルムは洗浄前、洗浄20回後のいずれも十分な抗菌性を有していた。これに対し、親水性物質を添加していなかった場合には20回洗浄後の抗菌性を消失した。又イオン交換によらず、銅を付与せしめた金属ゼオライト（比較対照イ）は洗浄前でも十分な抗菌力を示さなかった。

第 1 表

金属-ゼオ ライト 略 号	ゼ オ ラ イ ト			金 属 イ オ ン	
	団 類	粒子径 (μ)	比表面積 (m^2/g)	種 類	含有率 (重量%)
I-A	A型	0.9	620	銀	2.26
II-A	"	"	"	銅	0.88
III-A	"	"	"	亜鉛	5.7
I-X	X型	1.5	830	銀	2.43
I-Y	Y型	0.6	892	"	2.19
I-M	モルデナイト	1.4	180	"	1.18
対照イ	A型	0.9	620	銅	12.3
対照ロ	"	"	"	なし	なし

表 2

実施例	成形体組成	抗菌性									
		親水性物質含有率		Escherichia coli		Pseudomonas aeruginosa		Staphylococcus aureus		Candida albicans	
		ポリエステル含有率	親水性物質含有率	洗浄前	20回後	洗浄前	20回後	洗浄前	20回後	洗浄前	20回後
1	PET-1	I-A 2.5重量%	PEG 5.0重量%	○	○	○	○	○	○	○	○
2	"	I-A "	"	○	○	○	○	○	○	○	○
3	"	II-A "	"	○	○	○	○	○	○	○	○
4	"	I-X "	"	○	○	○	○	○	○	○	○
5	"	I-Y "	"	○	○	○	○	○	○	○	○
6	"	I-M "	"	○	○	○	○	○	○	○	○
7	"	I-A "	ブロック	○	○	○	○	○	○	○	○
8	"	"	ブロック	○	○	○	○	○	○	○	○
9	"	"	PEG 5.0重量%	○	○	○	○	○	○	○	○
10	PET-2	"	PEG 5.0	○	○	○	○	○	○	○	○
11	"	"	ブロック	○	○	○	○	○	○	○	○
12	PBT	"	PEG	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	PET-1参照	"	"	△	×	△	×	△	×	△	×
2	"参照	"	"	×	×	×	×	×	×	×	×
3	"I-A	"	なし	△	×	△	×	△	×	△	×

表中の○は阻止帯あり、△はバラツキ又は若干の阻止帯あり、×は阻止帯なしを示す。

実施例 1 3 及び比較例 4

実施例 1 に用いた金属-ゼオライト I-A 6.0 重量%の乾燥粉末をポリエチレンテレフタレート乾燥チップに添加して、280℃で熔融混練後、ガット状に押出して冷却切断し、マスターチップを得た。

次に、該マスターチップとポリエチレンテレフタレートチップとを、130℃減圧下で乾燥して水分率0.01%以下とした後、比率1:2の割合で押出機に供給し、285℃で熔融紡糸し、ついで延伸して丸断面75デニール16フィラメントの糸を得た。この糸を2本合糸して筒編布とした後、次の親水化処理を施した(実施例 1 3)。即ち、テレフタル酸の両側に夫々、重合度15のポリエチレングリコールを付加し、更に両末端をメタクリル酸で封鎖したポリエーテルエステルを含む液に浴比1/30、濃度(owf)4%にて筒編布を漬け、酢酸でPH5~6に調整した上、30分かけて80℃迄昇温し、さらに30分かけて98℃に昇温した後、30分間温度に保持した。

-26-

実施例 1 4

比較例 4 に用いた筒編布で洗濯20回後のものに対して、実施例 1 3 と同様に親水化処理を施した。この筒編布について、Escherichia coli に対する抗菌力を試験したところ、良好な抗菌性を有していた。

(発明の効果)

以上の如く、本発明の抗菌性を有するポリエステル系成形体は、成形時の抗菌性剤のバラツキがなく、且つその性能の長期持続性に優れた成形体であった。

出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社
カネボウ合繊株式会社

ついでソーピング、水洗、乾燥して前記ポリエーテルエステルが27重量%固着した処理布とした。

親水化処理及び未処理の筒編布について Escherichia coli に対する抗菌力を試験し、その結果を第3表に示す。尚、洗濯は、JIS L-0217(150法)に準じて実施した。

第3表から明らかな通り、金属-ゼオライト20重量%含有し、親水性物質を固着処理した筒編布は洗濯前、洗濯20回後ともに抗菌性を有していた。これに対し、未処理の筒編布は洗濯前に若干の抗菌性を有していたが、洗濯20回後には抗菌性を消失していた。

第 3 表

	糸 の 区 分		抗 菌 性 能	
	金属ゼライト	親水化処理	洗濯前	20回後
実施例 1 3	I-A	処 理	○	○
比較例 4	"	未処理	△	×

-27-